

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 21 February 2001 (21.02.01)	
<b>International application No.</b> PCT/EP00/05610	<b>Applicant's or agent's file reference</b> NAE19990173PC
<b>International filing date</b> (day/month/year) 16 June 2000 (16.06.00)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 23 June 1999 (23.06.99)
<b>Applicant</b> REIF, Martin et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 10 January 2001 (10.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  R. E. Stoffel  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---




# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## INFORMATION CONCERNING ELECTED OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ISENBRUCK, Günter  
Bardehle, Pagenberg, Dost,  
Altenburg, Geissler, Isenbruck  
Theodor-Heuss-Anlage 12 u. Rechtsanwälte  
D-68165 Mannheim Mannheim  
ALLEMAGNE

01. März 2001

Frist:

Date of mailing (day/month/year)

21 February 2001 (21.02.01)

Applicant's or agent's file reference

NAE19990173PC

### IMPORTANT INFORMATION

International application No.

PCT/EP00/05610

International filing date (day/month/year)

16 June 2000 (16.06.00)

Priority date (day/month/year)

23 June 1999 (23.06.99)

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : CA, CN, JP, KR, US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

National : HU

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" **before the expiration of 30 months from the priority date** before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed **until 31 months from the priority date** for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

R. E. Stoffel

Telephone No. (41-22) 338.83.38

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: DIE MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

PCT

An ISENBRUCK, Günter BARDEHLE PAGENBERG DOST ALTENBURG GEISSLER ISENBRUCK Theodor-Heuss-Anlage 12 <span style="float: right;">u. Rechtsanwälte</span> D-68165 Mannheim <span style="float: right;">Mannheim</span> ALLEMAGNE <div style="text-align: right; margin-top: 10px;">08. Feb. 2001</div> <div style="text-align: right; margin-top: 5px;">Frist: Bearb.:</div>
---

## MITTEILUNG ÜBER DEN EINGANG DES ANTRAGS BEI DER ZUSTÄNDIGEN MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG BEAUFTRAGTEN BEHÖRDE

(Regeln 59.3 e) und 61.1 b) Satz 1 PCT sowie  
Abschnitt 601 a) der Verwaltungsvorschriften)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

07. 02. 01

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990173PC <span style="float: right;"><i>leg</i></span>		<b>WICHTIGE MITTEILUNG</b>	
Internationales Aktenzeichen PCT/ EP 00/ 05610	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 16/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/06/1999	
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT			

1. Dem Anmelder wird **mitgeteilt**, daß die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde nachstehendes Datum als Eingangsdatum des Antrags auf internationale vorläufige Prüfung der internationalen Anmeldung betrachtet:

10/01/2001

2. Dieses Eingangsdatum entspricht:

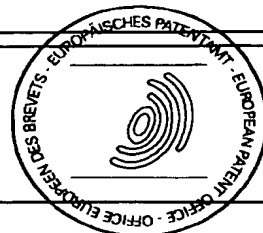
- ☒ dem tatsächlichen Eingangsdatum des Antrags bei der Behörde (Regel 61.1 b)).
- ☐ dem tatsächlichen Datum, an dem der Antrag für die Behörde entgegengenommen worden ist (Regel 59.3 e)).
- ☐ dem Datum, an dem die Behörde auf die Aufforderung zur Behebung von Mängeln des Antrags (Formblatt PCT/IPEA/404) hin die erforderlichen Berichtigungen erhalten hat.

3. ☐ **ACHTUNG:** Das Eingangsdatum liegt **NACH** dem Ablauf von 19 Monaten ab dem Prioritätsdatum. Folglich führt die im Antrag erfolgte Auswahl von Vertragsstaaten nicht zu einer Verschiebung des Eintritts in die nationale Phase bis zu 30 (oder in manchen Ämtern mehr) Monaten ab dem Prioritätsdatum (Artikel 39 (1)). Daher müssen die für den Eintritt in die nationale Phase erforderlichen Handlungen innerhalb von 20 (oder in manchen Ämtern mehr) Monaten ab dem Prioritätsdatum (Artikel 22) vorgenommen werden. Nähere Einzelheiten sind dem *PCT-Leifaden für Anmelder*, BAND II zu entnehmen.

☐ (falls zutreffend) Diese Mitteilung gilt als Bestätigung der am \_\_\_\_\_  
per Telefon, Fax oder persönlich erteilten Auskunft.

4. Nur wenn Punkt 3 zutrifft, wurde dem Internationalen Büro ein Exemplar dieser Mitteilung übermittelt.

Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde <div style="display: flex; align-items: center;"> <div>             Europäisches Patentamt              D-80298 München              Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d              Fax: (+49-89) 2399-4465           </div> </div>	Bevollmächtigter Bediensteter CHURCHER G Tel. (+49-89) 2399-2545
---	--



# PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/00569  
PCT/EP00/05610

**PCT**

From the INTERNATIONAL BUREAU

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

ISENBRUCK, Günter  
Bardehle, Pagenberg, Dost,  
Altenburg, Geissler, Isenbruck  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
D-68165 Mannheim

ALLEMAGNE

Patent-u. Rechtsabteilung  
Mannheim

12. JAN. 2001

Frist:  
Bear.:

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 04 January 2001 (04.01.01)		
<b>Applicant's or agent's file reference</b> NAE19990173PC		
<b>IMPORTANT NOTICE</b>		
<b>International application No.</b> PCT/EP00/05610	<b>International filing date (day/month/year)</b> 16 June 2000 (16.06.00)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 23 June 1999 (23.06.99)
<b>Applicant</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CA,CN,EP,HU,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on

04 January 2001 (04.01.01) under No. WO 01/00569

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p style="text-align: center;"><b>The International Bureau of WIPO</b>                  34, chemin des Colombettes                  1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p style="text-align: center;">Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
--	--

02. NOV. 2000

Frist:  
Bear.:



# PATENT COOPERATION TREATY



PCT/EP00/05610

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ISENBRUCK, Günter  
Bardehle, Pagenberg, Dost,  
Altenburg, Geissler, Isenbruck  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
D-68165 Mannheim  
ALLEMAGNE

## NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 23 October 2000 (23.10.00)	
Applicant's or agent's file reference NAE19990173PC	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/EP00/05610	International filing date (day/month/year) 16 June 2000 (16.06.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 23 June 1999 (23.06.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An **asterisk(\*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
23 June 1999 (23.06.99)	199 28 741.4	DE	15 Sept 2000 (15.09.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Tessadel PAMPLIEGA *Tdp*

Telephone No. (41-22) 338.83.38

# PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

## NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

Rechtsanwälte

Mannheim

06 Sep. 2000

Frist-  
Bearb.

To:

ISENBRUCK, Günter  
Bardehle, Pagenberg, Dost,  
Altenburg, Geissler, Isenbruck  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
D-68165 Mannheim  
ALLEMAGNE

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 24 August 2000 (24.08.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
<b>Applicant's or agent's file reference</b> NAE19990173PC	<b>International application No.</b> PCT/EP00/05610

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

**BASF AKTIENGESellschaft (for all designated States except US)**

**REIF, Martin et al (for US)**

International filing date : 16 June 2000 (16.06.00)

Priority date(s) claimed : 23 June 1999 (23.06.99)

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 27 July 2000 (27.07.00)

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : CA, CN, HU, JP, KR, US

### ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  N. Wagner  Telephone No. (41-22) 338.83.38
---	---

## INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. **It is the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

**For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.**

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

## REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

6

Applicant's or agent's file reference NAE19990173PC	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05610	International filing date (day/month/year) 16 June 2000 (16.06.00)	Priority date (day/month/year) 23 June 1999 (23.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 263/10		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.  <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of <u>1</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 January 2001 (10.01.2001)	Date of completion of this report 19 July 2001 (19.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/05610

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1-17, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 1-6, filed with the letter of 13 June 2001 (13.06.2001)
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP 00/05610

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

1. The present invention concerns a method of producing light isocyanates by phosgenating amines.
2. In light of the prior art cited on pages 2 to 4 of the description, the object of the present application can be considered that of devising an alternative method of producing isocyanates having no or only small amounts of chromophore components.
3. The claimed method according to Claim 1 differs from the prior art methods in that the production of the isocyanates involves the use of phosgene which contains fewer than 50 ppm bromine or iodine or a mixture thereof in molecular or bonded form. The method produces isocyanates which are already suitable for producing urethane compounds which are not, or only slightly, coloured, even without the prior art colour-lightening measures. This is surprising since hitherto it was not known that even small traces of molecular or bonded bromine or iodine in the phosgene used are sufficient to have an undesirable effect on the colour of the product.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/EP 00/05610

Therefore the subject matter of the current Claim 1 meets the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

4. Claims 2 to 6 concern special configurations of the invention according to Claim 1 and hence likewise meet the PCT novelty and inventive step requirements.

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

ISENBRUCK, Günter  
BARDEHLE PAGENBERG DOST  
ALTENBURG GEISSLER ISENBRUCK  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
D-68165 Mannheim  
ALLEMAGNE

Patent- u. Rechtsanwälte  
Mannheim

20. JULI 2001

Frist:  
Bear.:

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS

(Regel 71.1 PCT)

PCT

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

19.07.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
NAE19990173PC

## WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP00/05610

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
16/06/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
23/06/1999

Anmelder

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

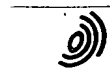
## 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Roche, S

Tel. +49 89 2399-8031



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>NAE19990173PC</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP00/05610</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>16/06/2000</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>23/06/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C07C263/10</b>		
Anmelder <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b>		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - I ☒ Grundlage des Berichts
  - II ☐ Priorität
  - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
  - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>10/01/2001</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>19.07.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Grammenoudi, S</b>  Tel. Nr. +49 89 2399 8324 

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-17                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-6                      eingegangen am                      19/06/2001    mit Schreiben vom                      13/06/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05610

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**SECTION V**

1. Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hellen Isocyanaten durch Phosgenierung von Aminen.
2. Im Lichte des in der Beschreibung auf Seiten 2-4 zitierten Standes der Technik ist die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung darin zu sehen, ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, die keine oder nur geringe Mengen an farbbgebenden Komponenten aufweisen, zur Verfügung zu stellen.
3. Das erfindungsgemäße Verfahren nach Anspruch 1 unterscheidet sich von den Verfahren des Standes der Technik dadurch, daß man bei der Herstellung der Isocyanate Phosgen einsetzt, das weniger als 50 ppm Brom oder Iod oder deren Gemisch in molekularer oder gebundener Form enthält. Das Verfahren führt zu Isocyanaten, die auch ohne die im Stand der Technik verwendeten Maßnahmen zur Farbaufhellung bereits für die Herstellung von Urethanverbindungen geeignet sind, die keine oder eine geringe Färbung aufweisen. Dies ist überraschend, da bisher nicht bekannt war, daß selbst geringe Spuren von molekularen oder gebundenen Brom oder Iod im eingesetzten Phosgen ausreichen, um die Produktfarbe in unerwünschter Weise zu beeinflussen.

Der Gegenstand des vorliegenden Anspruchs 1 erfüllt somit die Erfordernisse der Artikel 33(2) und 33(3) PCT.

4. Ansprüche 2-6 beziehen sich auf besondere Ausführungsarten der Erfindung nach Anspruch 1. Sie erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.



### Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung eines Amins oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Phosgen, weniger als 50 ppm Brom oder Iod oder deren Gemisch in molekularer oder gebundener Form enthält.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosgen weniger als 25 ppm Brom oder Iod oder deren Gemisch in molekularer oder gebundener Form enthält.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem Lösemittel durchgeführt wird.

20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Amin ein Amin der Diphenylmethandiamin-Reihe oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Amine eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer oder zwei Stufen durchgeführt wird.

25

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung unter erhöhtem Druck oder drucklos durchgeführt wird.

30

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

<b>Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts</b> <b>NAE19990173PC</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
<b>Internationales Aktenzeichen</b> <b>PCT/EP 00/ 05610</b>	<b>Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)</b> <b>16/06/2000</b>	<b>(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)</b> <b>23/06/1999</b>

Anmelder

**BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 C07C263/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 00 774 A (BASF AG) 21. Juli 1994 (1994-07-21) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 6 - Zeile 20 ----	1-9
A	US 5 583 251 A (BUYSCH HANS-JOSEF ET AL) 10. Dezember 1996 (1996-12-10) Spalte 1, Zeile 66 -Spalte 2, Zeile 20 ----	1-9
A	US 5 872 278 A (REIF MARTIN ET AL) 16. Februar 1999 (1999-02-16) Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 22 ----	1-9
A	US 3 660 261 A (WRIGHT EDWARD R ET AL) 2. Mai 1972 (1972-05-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 55 -Spalte 2, Zeile 44 -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05610

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4300774 A	21-07-1994	NONE	
US 5583251 A	10-12-1996	BR 9501474 A CA 2146512 A DE 59503894 D EP 0676391 A ES 2123171 T JP 7278087 A	07-11-1995 08-10-1995 19-11-1998 11-10-1995 01-01-1999 24-10-1995
US 5872278 A	16-02-1999	DE 19711447 A CA 2229835 A CN 1197793 A EP 0866057 A JP 10306068 A	24-09-1998 19-09-1998 04-11-1998 23-09-1998 17-11-1998
US 3660261 A	02-05-1972	NONE	

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/00569 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 263/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05610

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Juni 2000 (16.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 28 741.4 23. Juni 1999 (23.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIF, Martin [DE/DE]; Schanzstrasse 25, D-67063 Ludwigshafen (DE). VAN DEN ABEEL, Peter [BE/BE]; Zegersdreef 108, B-2930 Brasschaat (BE). NEVEJANS, Filip [BE/BE]; Baljuwstraat 14/6, B-9120 Beveren-Waas

(BE). SCHWARZ, Hans, Volkmar [DE/BE]; Avenue de Dauphins 26, B-1410 Waterloo (BE). PENZEL, Ulrich [DE/DE]; Winzergasse 12, D-01945 Tettau (DE). SCHARR, Volker [DE/DE]; Rathenaustrasse 16, D-01968 Senftenberg (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, HU, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIGHT ISOCYANATES, METHOD FOR PRODUCING THEM AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: HELLE ISOCYANATE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to light isocyanates, to a method for producing light isocyanates and to their use in urethane compounds, especially in polyurethane, for example polyurethane foams.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft helle Isocyanate, ein Verfahren zur Herstellung von hellen Isocyanaten sowie deren Verwendung in Urethanverbindungen, insbesondere in Polyurethanen, beispielsweise in Polyurethanschäumen.

WO 01/00569 A1

5

---

## Helle Isocyanate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

---

- 10 Die Erfindung betrifft helle Isocyanate, ein Verfahren zur Herstellung von hellen Isocyanaten sowie deren Verwendung in Urethanverbindungen, insbesondere in Polyurethanen, beispielsweise in Polyurethanschäumen.

Isocyanate und Isocyanatgemische werden nach bekannten Verfahren durch  
15 Phosgenierung der entsprechenden Amine hergestellt. Für Polyurethanschäume finden beispielsweise di- oder polyfunktionelle aromatische Isocyanate der Diphenylmethandiisocyanat-Reihe (MDI) Anwendung. Bedingt durch den Herstellungsprozeß werden nach der Phosgenierung und der anschließenden Aufarbeitung (Abtrennung des Lösemittels; Abtrennen von monomerem MDI) oft dunkel  
20 gefärbte Produkte erhalten, die wiederum gelblich verfärbte Polyurethanschäume oder andere, ebenfalls verfärbte PUR-Materialien ergeben. Dies ist unerwünscht, da eine solche Färbung den visuellen Gesamteindruck beeinträchtigt und geringfügige Inhomogenitäten hervortreten läßt, z. B. als Schlieren in den erhaltenen Schäumen. Helle Isocyanate, bzw. Isocyanate, die eine reduzierte  
25 Menge an farbgebenden Komponenten enthalten, werden deshalb als Rohstoffe bevorzugt.

Es hat daher nie an Versuchen gefehlt, Polyisocyanate, insbesondere solche der Diphenylmethandiisocyanat-Reihe, mit heller Farbe zu erhalten. Zur empirischen

Farbaufhellung von MDI sind zahlreiche Methoden bekannt. Die Natur der störenden Farbkörper ist bisher jedoch nur unzureichend geklärt.

Die bislang bekannten Verfahren lassen sich in vier Gruppen unterteilen:

5

1. Verfahren, bei denen das Ausgangsmaterial Diaminodiphenylmethan (MDA) bzw. dessen Oligomere einer Behandlung und/oder Reinigung unterzogen wurde

10 Die EP-A 0 546 398 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-MDI, bei dem das als Edukt verwendete Polymethylenpolyphenylenpolyamin vor der Phosgenierung angesäuert wird.

15 Die EP-A 0 446 781 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-MDA (monomere und oligomere Polymethylenpolyphenylenpolyamine), die zuerst mit Wasserstoff behandelt und anschließend einer Phosgenierung unterzogen werden, wobei ein helleres MDI erhalten wird.

20 Die obengenannten Verfahren ergeben nur eine geringfügige Farbverbesserung, da die Farbkörper im MDI erfahrungsgemäß nicht nur aus bestimmten MDA-Nebenkomponenten entstehen, sondern auch aus Farbprecursoren resultieren, die durch Nebenreaktionen während der Phosgenierung gebildet werden.

2. Verfahrenstechnische Lösungen im Phosgenierungsprozeß

25

Die US-A 5 364 958 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, bei dem nach der Phosgenierung das Phosgen bei niedriger Temperatur vollstän-

dig entfernt wird und anschließend das Isocyanat in der Wärme mit HCl-Gas behandelt wird.

In der DE 19817691.0 wird ein Verfahren zur Herstellung von MDI-/PMDI-Mischungen mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Iodfarbzahl durch Einhaltung definierter Parameter in der Phosgenierungsreaktion beschrieben. Insbesondere ist hier die Einhaltung bestimmter Phosgen/HCl-Verhältnisse in der Reaktionsstufe erforderlich. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß eine Variation der Parameter in der Phosgenierung erschwert und dadurch die Qualität der Phosgenierung sehr anfällig wird. Durch die fehlende Flexibilität der Parameter in der Phosgenierung wird außerdem eine praktische Durchführung der Phosgenierung sehr schwierig und erfordert einen hohen technischen Aufwand.

Verfahren der genannten Art versuchen zwar an der richtigen Stelle die Verfärbungen verursachenden Komponenten abzutrennen, sie sind jedoch sowohl aufgrund ihres hohen technischen Aufwands bzw. der hohen Kosten als auch in ihrem Farbaufhellungseffekt zu wenig effizient, da der Abbau von Farbvorläufern durch unvollständig ablaufende chemische Reaktionen nur in geringem Umfang erfolgt.

3. Zusatz von Farbaufhellungs-Additiven zum nach der Phosgenierung und vor der Aufarbeitung erhaltenen Isocyanat-Rohprodukt.

Die EP-A 0 581 100 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, bei dem nach der Phosgenierung ein chemisches Reduktionsmittel vor dem Abtrennen von Lösemittel zugegeben wird, wobei gemäß dieser Druckschrift ebenfalls helle Produkte erhalten werden.



Gemäß der US-A 4 465 639 wird dem nach der Phosgenierung erhaltenen Rohprodukt zur Farbaufhellung Wasser zugesetzt. Zum gleichen Zweck beschreiben die EP-A 538 500, EP-A 0 445 602 und EP-A 0 467 125 den Zusatz von Carbon-  
5 säuren, Alkanolen bzw. Polyetherpolyolen nach der Phosgenierung.

Die oben beschriebenen Verfahren zur Farbaufhellung sind zwar effizient, sie weisen jedoch Nachteile dahingehend auf, daß neben der Farbaufhellung die zugegebenen Additive Reaktionen mit den als Produkt anfallenden Isocyanaten eingehen und daraus beispielsweise in der Regel eine unerwünschte Verminderung  
10 des Isocyanatgehalts resultiert. Außerdem besteht die Gefahr der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten im MDI.

#### 4. Nachbehandlung des Endprodukts

15

Die EP-A 0 133 538 beschreibt die Reinigung von Isocyanaten durch Extraktion, wodurch Fraktionen eines hellen MDI erhalten werden.

Die EP-A 0 561 225 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten oder  
20 Isocyanatgemischen, die laut dieser Schrift keine farbgebenden Komponenten aufweisen, wobei die Isocyanate nach der Phosgenierung der entsprechenden Amine einer Wasserstoffbehandlung bei einem Druck von 1 bis 150 bar und einer Temperatur von 100 bis 180 °C unterworfen werden. Dabei werden gemäß den dort beschriebenen Beispielen Isocyanat-Endprodukte als solche oder in Form  
25 ihrer Lösungen in geeigneten Lösemitteln hydriert.

Diese farbverbessernden Nachbehandlungen der Isocyanat-Endprodukte nach der vollständigen Abtrennung des Lösemittels bei erhöhter Temperatur sind ebenfalls wenig effizient, da durch die hohen Temperaturen, die bei der Aufarbeitung, insbesondere dem Abdestillieren des Lösemittels und (bei der Herstellung von Polymer-MDI) dem Abtrennen von monomerem MDI auftreten, bereits stabile Farbkörper entstanden sind, die chemisch nur noch schwer abzubauen sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, die keine oder nur geringe Mengen an farbgabenden Komponenten aufweisen, zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten zur Verfügung stellen, das ohne die oben genannten Behandlungsschritte zu hellen Isocyanaten führt, die zur Herstellung von Polyurethanen oder deren Vorläufern geeignet sind, die keine oder nur eine geringe Färbung aufweisen.

15

Die erfindungsgemäße Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, daß bei der Herstellung der Isocyanate Phosgen eingesetzt wird, das weniger als 50 ppm an Brom oder bromhaltigen Verbindungen oder Iod oder iodhaltigen Verbindungen aufweist.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung eines Amins oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Phosgen, weniger als 50 ppm Brom oder Iod oder deren Gemisch in molekularer oder gebundener Form enthält.

25

Unter Brom oder Iod in molekularer Form werden im Rahmen des vorliegenden Textes solche Moleküle verstanden, die lediglich aus Brom- oder Iodatomen bestehen. Unter Brom oder Iod in gebundener Form werden Moleküle verstanden,

die neben Brom oder Iod noch weitere, von den genannten Atomen jeweils verschiedene Atome enthalten.

Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzte Phosgen enthält damit  
5 weniger als 50 ppm Brom oder Bromverbindungen oder Iod oder Iodverbindungen; oder Brom und Iod; oder Brom und Iod und Bromverbindungen; oder Iodverbindungen und Brom und Iod; oder Bromverbindungen und Iodverbindungen; oder Brom und Iod und Bromverbindungen und Iodverbindungen.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren führt dabei zu Isocyanaten, die gewünschtenfalls ohne die oben angegebenen zusätzlichen Behandlungen bereits zur Herstellung von Urethanverbindungen wie Polyurethanen oder deren Vorläufern einsetzbar sind, die keine oder nur eine geringe Färbung aufweisen.

15 Das erfindungsgemäße Ergebnis war insofern besonders überraschend als bislang nicht bekannt war, daß bereits äußerst geringe Spuren von molekularem oder gebundenem Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen im zur Herstellung von Isocyanaten eingesetzten Phosgen ausreichen, um die Produktfarbe in unerwünschter Weise beeinflussen.

20

Das zur Herstellung von Isocyanaten eingesetzte Phosgen weist in der Regel einen bestimmten Gehalt an molekularem oder gebundenem Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen auf. Der Gehalt an Brom oder Iod oder solchen Gemischen im Phosgen resultiert aus dem zur Phosgenherstellung eingesetzten Chlor,  
25 das üblicherweise einen bestimmten Anteil an Brom oder Iod oder deren Gemisch aufweist. Der Gehalt des Chlors an Brom oder Iod oder deren Gemisch resultiert wiederum in der Regel aus dem entsprechenden Gehalt des zur Chlorherstellung verwendeten Salzes. Bislang war jedoch anzunehmen, daß das im Chlor bei der

Phosgensynthese vorliegende Brom bzw. BrCl zur Bildung von Dibromphosgen bzw. Brom-Chlorphosgen (analog zur Bildung von COBrF aus CO + BrF<sub>3</sub>; s. W. Kwasnik in "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", Herausgeber: G. Brauer, Band 1, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, S. 224) führt.

5 Diese Verbindungen sollten dann, analog zum Phosgen, mit Aminen unter Bildung von Isocyanaten und Bromwasserstoff reagieren (US 2 733 254). Analoge Reaktionen sind für Iod anzunehmen.

Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzusetzende Phosgen mit niedri-

10 gem Gehalt an Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen kann auf verschiedene, dem Fachmann bekannte Arten hergestellt werden. Eine Möglichkeit einen niedrigen Gehalt an Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen im Phosgen zu garantieren ist beispielsweise die Verwendung von Ausgangsverbindungen bei der Phosgenherstellung, die bereits einen entsprechend niedrigen Ge-

15 halt an Brom oder Iod oder deren Gemisch aufweisen. Insbesondere bietet sich hierbei die Verwendung von Chlor mit einem entsprechend niedrigen Gehalt an Brom oder Iod oder deren Gemisch an.

Verfahren zur Herstellung von entsprechendem Chlor mit einem niedrigen Gehalt

20 an Brom oder Iod oder deren Gemisch sind in der Fachwelt bekannt. Grundsätzlich kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedes Chlor eingesetzt werden, das die o. g. Spezifikation erfüllt, d.h., weniger als etwa 50 ppm Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen, beispielsweise 25 ppm oder weniger, aufweist. So kann beispielsweise Chlor eingesetzt werden, das durch Elektrolyse-

25 Verfahren oder Oxidation von HCl, z.B. nach dem Deacon-Prozeß hergestellt wurde. In der US 3,660,261 wird die Herstellung von Chlor mit einem besonders niedrigen Gehalt an Brom durch oxidative Behandlung des für die Elektrolyse verwendeten Salzes beschrieben. Alternativ dazu ist die Entfernung von Brom oder Iod oder deren Gemisch aus Chlor mittels Destillation, selektiver Kondensa-

30 tion des Broms oder Iods im Chlorstrom oder durch Reaktionen mit Stoffen, die

selektiv mit Brom oder Iod oder deren Gemisch reagieren, möglich, wie es beispielsweise in der JP 0075319 beschrieben wird. Natürlich können auch entsprechend geeignete Ausgangsstoffe für die Chlorsynthese eingesetzt werden, die selbst im wesentlichen kein Brom oder Iod oder deren Gemisch enthalten, z. B. im wesentlichen brom- und iodfreies Salz oder brom- und iodfreie HCl. Geeignete Verfahren sind beispielsweise in der DE-OS 18 00 844, der DE-AS 12 55 643 oder in der DE-A1 197 26 530 beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von bromarmem Chlor ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A6, S. 463 und Abbildung 70 auf S. 465 beschrieben: Bei der Wäsche von gasförmigem bromreichem Chlor mit flüssigem bromarmen Chlor im Gegenstrom verarmt das zu reinigende Chlorgas an Brom und das flüssige Chlor reichert sich mit Brom an. Zur Inbetriebnahme einer entsprechenden Anlage ist die Bereitstellung einer ausreichenden Menge an bromarmen flüssigen Chlor notwendig, anschließend kann ein Teilstrom des gewonnenen bromärmeren Chlors verflüssigt und zur Wäsche des bromreicheren Chlors benutzt werden. Dieses Verfahren wird in Kolonnen mit üblichen trennwirksamen Einbauten wie Böden, Füllkörpern oder Packungen durchgeführt. Der erreichte Abreicherungsgrad an Brom oder Iod oder deren Gemisch hängt in der für Absorptions- und Destillationsverfahren üblichen Weise von Systemdruck, den Strommengen, den Konzentrationen und den verwendeten Einbauten ab; die Auslegung der Kolonne anhand des gewünschten Brom-Abreicherungsgrads ist daher eine reine Routineaufgabe.

Das so erhältliche, weitgehend brom- und iodfreie Chlor kann anschließend im Rahmen üblicher und bekannter Prozesse wie sie z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 3. Aufl., Bd. 13, Seite 494-500 beschrieben sind, zu Phosgen umgesetzt werden.

Ein weiterer Weg Phosgen mit einem niedrigen Gehalt an molekularem oder gebundenem Brom oder Iod oder deren Gemisch zu erhalten ist die Abtrennung von

molekularem und gebundenem Brom und Iod aus dem Phosgen selbst. Auch hier können im Prinzip wieder alle gängigen Trennverfahren eingesetzt werden, beispielsweise Destillation, Adsorption und dergleichen. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist letztlich ausschließlich die Einhaltung der oben genannten Obergrenze für die Konzentration an molekularem oder gebundenem Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen entscheidend.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Phosgen eingesetzt, das einen Gehalt an Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen von weniger als 40 ppm, 35 ppm, 30 ppm oder 25 ppm oder weniger, insbesondere von 10 ppm oder weniger aufweist.

Die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens stattfindende Isocyanatherstellung wird in einer dem Fachmann bekannten Weise durch Umsetzung eines Amins oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Aminen mit Phosgen in überstöchiometrischer Menge durchgeführt. Anwendbar sind grundsätzlich alle Verfahren, bei denen ein primäres Amin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr primären Aminen mit Phosgen unter Bildung einer oder mehrerer Isocyanatgruppen umgesetzt wird.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren, d.h., die Umsetzung des Amins oder des Gemischs aus zwei oder mehr Aminen mit dem Phosgen in einem Lösemittel oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Lösemitteln durchgeführt.

25

Als Lösemittel können alle für die Herstellung von Isocyanaten geeigneten Lösemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise sind dies inerte aromatische, aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe bzw. deren halogenierte Derivate. Beispiele

für solche Lösemittel sind aromatische Verbindungen wie Mono- oder Dichlorbenzol, beispielsweise o-Dichlorbenzol, Toluol, Xylol, Naphthalinderivate wie Tetralin oder Decalin, Alkane mit etwa 5 bis etwa 12 C-Atomen wie Hexan, Heptan, Octan, Nonan oder Decan, Cycloalkane wie Cyclohexan, inerte Ester und  
5 inerte Ether wie Ethyl- oder Butylacetat, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Diphenyl-  
ether.

Als Amine eignen sich prinzipiell alle primären Amine die in geeigneter Weise mit Phosgen zu Isocyanaten reagieren können. Geeignet sind prinzipiell alle linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen primären Mono- oder Polyamine, sofern diese mit Phosgen zu Isocyanaten umgesetzt werden können. Beispiele für geeignete Amine sind 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentamethylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin und die entsprechenden höheren Homologen dieser Reihe,  
15 Isophorondiamin (IPDA), Cyclohexyldiamin, Cyclohexylamin, Anilin, Phenylendiamin, p-Toluidin, 1,5-Naphthylendiamin, 2,4- oder 2,6-Toluyldiamin oder deren Gemisch, 4,4'-, 2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethandiamin oder deren Gemische sowie höhermolekulare isomere, oligomere oder polymere Derivate der obengenannten Amine und Polyamine. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Amin ein Amin der Diphenylmethandiamin-Reihe oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Amine eingesetzt.  
20

Nach Durchlaufen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen die obengenannten Verbindungen in Form der entsprechenden Isocyanate vor, z.B. als 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Cyclohexyldiisocyanat, Phenylisocyanat, Phenylendiisocyanat, 4-Toluylisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluyldiisocyanat oder deren entsprechende Gemische, 4,4'-, 2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder Gemische aus zwei oder mehr davon, sowie als höhermolekulare oligomere oder poly-  
25

mere Derivate der obengenannten Isocyanate oder als Gemische aus zwei oder mehr der genannten Isocyanate oder Isocyanatgemische.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als  
5 Amine die isomeren, primären Diphenylmethandiamine (MDA) bzw. deren oligomere oder polymere Derivate eingesetzt, d.h., die Amine der Diphenylmethandiamin-Reihe. Diphenylmethandiamin, dessen Oligomere oder Polymere werden beispielsweise durch Kondensation von Anilin mit Formaldehyd erhalten. Auch solche Oligo- oder Polyamine oder deren Gemische werden im Rahmen einer be-  
10 vorzugten Ausführungsform der Erfindung eingesetzt.

Die Umsetzung des im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzusetzenden und im Rahmen der oben genannten Einschränkungen brom- und iodarmen oder sogar brom- und iodfreien Phosgens mit einem der obengenannten Amine oder einem  
15 Gemisch aus zwei oder mehr solcher Amine, kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Wird eine einstufige Umsetzung durchgeführt, so erfolgt diese Umsetzung vorzugsweise bei etwa 60 bis 200 °C, beispielsweise bei etwa 130 bis 180 °C.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Umsetzung beispielsweise auch zweistufig durchgeführt werden. Hierbei wird in einer ersten Stufe die Umsetzung des Phosgens mit dem Amin oder dem Gemisch aus zwei oder mehr Aminen, bei einer Temperatur zwischen etwa 0 und etwa 130 °C, beispielsweise etwa 20 bis etwa 110 °C oder etwa 40 bis etwa 70 °C durchgeführt, wobei für die  
25 Reaktion zwischen Amin und Phosgen eine Zeitspanne von etwa 1 min bis etwa 2 h eingeräumt wird. Anschließend wird in einer zweiten Stufe die Temperatur, beispielsweise während einer Zeitspanne von etwa 1 min bis etwa 5 h, beispielsweise innerhalb von etwa 1 min bis etwa 3 h, auf etwa 60 bis etwa 190 °C, insbesondere etwa 70 bis 170 °C, erhöht.



In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Umsetzung in zwei Stufen durchgeführt.

- 5      Während der Umsetzung kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erhöhter Druck angelegt werden, beispielsweise bis zu etwa 100 bar oder weniger, beispielsweise etwa 1 bar bis etwa 50 bar oder etwa 2 bar bis etwa 25 bar oder etwa 3 bar bis etwa 12 bar. Die Umsetzung kann jedoch auch drucklos erfolgen.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird daher bei Umgebungsdruck, in der Regel etwa 1 bar gearbeitet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann zudem bei gegenüber dem Umgebungsdruck reduziertem Druck gearbeitet werden.

15

- Überschüssiges Phosgen wird vorzugsweise im Anschluß an die Umsetzung bei einer Temperatur von etwa 50 bis 180 °C entfernt. Die Entfernung der restlichen Spuren des Lösemittels erfolgt vorzugsweise unter vermindertem Druck, beispielsweise sollte der Druck etwa 500 mbar oder weniger, bevorzugt weniger als  
20      100 mbar betragen. Im Allgemeinen werden dabei die verschiedenen Komponenten in der Reihe der Siedepunkte abgetrennt, wobei auch die Abtrennung von Gemischen der verschiedenen Komponenten in einer einzigen Verfahrensstufe möglich ist.

- 25      Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind helle Isocyanate, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Isocyanaten, herstellbar gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren oder nach einem solchen Verfahren hergestellt, zur Herstellung von Urethanverbindungen, insbesondere von Polyurethanen. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Isocyanate bei der Herstellung von Polyurethanschäumen eingesetzt, wie sie beispielsweise als Hartschäume, Halbhart-, Integral- und Weichschäume im Handel erhältlich sind.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

10

Bei allen Beispielen wurde der Bromgehalt im Phosgen aus dem Bromgehalt des für die Phosgensynthese verwendeten Chlors errechnet. Der Bromgehalt im Chlor wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt.

15 Die in den Beispielen enthaltenen Viskositätsangaben wurden auf einem Lauda CD 20 Viskosimeter bei 25°C erhalten.

Beispiel 1: Herstellung der MDI-Proben:

20 100 g Polymer-MDA, gelöst in 1,3 Liter Monochlorbenzol werden in einem 6 Liter Rührreaktor mit 200 g Phosgen, gelöst in 1,3 Liter Monochlorbenzol, bei 50 bis 80 °C, drucklos umgesetzt. Die Temperatur wird während 1 – 2 Stunden auf etwa 120 °C erhöht, wobei die Umsetzung zu den Isocyanaten (125g) erfolgt. Anschließend wird unter schonenden Bedingungen (110 °C, 100 mbar) Restphosgen und Monochlorbenzol abdestilliert. Die lösemittelfreie Roh-MDI Probe wird an-  
25 schließend 45 Minuten bei 180 °C und einem Druck von 10 mbar nachbehandelt.

Die Phosgenierungen gemäß den Beispielen 1 bis 3 wurden unter konstanten Bedingungen durchgeführt. Die Versuche unterschieden sich lediglich durch den Bromgehalt im Phosgen.

5    Beispiel 1:

- a.      Für die Synthese wurde Phosgen mit einem Bromgehalt von weniger als 10 ppm eingesetzt.
- 10    b.      Für die Synthese wurde Phosgen mit einem Bromgehalt von 50 ppm eingesetzt.
- c.      Für die Synthese wurde Phosgen mit einem Bromgehalt von 100 ppm eingesetzt.

15

Die Kenndaten der Produkte sind in Tabelle 1 angeführt.

Kenndaten der Endprodukte:

- 20    Von den als Beispiele 1 bis 3 hergestellten Produkten wurden die Isocyanat-Kenndaten bestimmt. Es wurde speziell die für MDI üblicherweise angegebene Iod-Farbzahl bestimmt. Hierzu wurden die Proben (1:5 verdünnt in Monochlorbenzol) mit einem Photometer (Firma Dr. Lange, Berlin) im IFZ-Programm-Modus gemessen.

25

5    Tabelle 1:    Kenndaten der Beispiele

	Bromgehalt im Phosgen (ppm)	NCO <sup>1</sup> (%)	IFZ <sup>2</sup>
Beispiel 1	< 10	32,2	18,9
Beispiel 2	50	32,2	24,1
Beispiel 3	100	32,3	28,6

<sup>1</sup> = NCO-Gehalt (ermittelt nach ASTM D 5155)<sup>2</sup> = Iod-Farbzahl

10

Die Ergebnisse zeigen eine, gute Farbaufhellung von Roh-MDI bei Verwendung von bromarmem Chlor.

Beispiel 2:

15

In einem technischen Verfahren wurden 7,9 t/h Roh-MDA mit 20,6 t/h Phosgen in Chlorbenzol als Prozeßlösemittel bei 95 °C in einer Rührkesselskaskade zum Isocyanat umgesetzt. Das die Phosgenierung verlassende Gemisch wurde entsprechend dem Stand der Technik von Phosgen und Chlorbenzol befreit und thermisch nachbehandelt. Anschließend wurde von dem so erhaltenen Roh-MDI noch  
20 ein Teil Monomer-MDI abgetrennt, so daß ein Polymer-MDI mit einer Viskosität

von ca. 200 mPas erhalten wurde. Von diesem Produkt wurden die Isocyanat-Kenndaten bestimmt (Tabelle 2).

5

Tabelle 2: Isocyanat-Kenndaten des Beispiels 2

	Bromgehalt im Phosgen (ppm)	NCO (%)	IFZ
Beispiel 2a	40	31,5	15
Beispiel 2b	20	31,5	12
Beispiel 2c	10	31,5	10

10 Beispiel 3:

In einem technischen Verfahren wurden 3,3 t/h Roh-MDA mit 9,2 t/h Phosgen in Chlorbenzol als Prozeßlösemittel in einer Ventilbodenkolonne bei 110 °C Sumpftemperatur zum Isocyanat umgesetzt. Anschließend wurden in einer Abfolge mehrerer Destillationskolonnen überschüssiges Phosgen und Prozeßlösemittel bei Temperaturen von 130 bis 180 °C abdestilliert. Von diesem Produkt wurden die Isocyanat-Kenndaten bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Isocyanat-Kenndaten des Beispiels 3

	Bromgehalt im Phosgen (ppm)	NCO (%)	IFZ
Beispiel 3a	120	31,7	26
Beispiel 3b	70	31,7	18
Beispiel 3c	30	31,6	13

### Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung eines Amins  
oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Aminen mit Phosgen, dadurch  
gekennzeichnet, daß das eingesetzte Phosgen, weniger als 50 ppm Brom  
oder Iod oder deren Gemisch in molekularer oder gebundener Form ent-  
10 hält.
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosgen  
weniger als 25 ppm Brom oder Iod oder deren Gemisch in molekularer  
oder gebundener Form enthält.
  - 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Um-  
setzung in einem Lösemittel durchgeführt wird.
  4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 als Amin ein Amin der Diphenylmethandiamin-Reihe oder ein Gemisch  
aus zwei oder mehr solcher Amine eingesetzt wird.
  5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
es in einer oder zwei Stufen durchgeführt wird.
  - 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
die Umsetzung unter erhöhtem Druck oder drucklos durchgeführt wird.
  7. Isocyanat, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche  
30 1 bis 6.

8. Verwendung von Isocyanaten, herstellbar gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder gemäß Anspruch 7, zur Herstellung von Urethanverbindungen.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Urethan-  
verbindungen Polyurethane sind.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/05610

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C263/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 00 774 A (BASF AG) 21 July 1994 (1994-07-21) abstract page 3, line 6 - line 20	1-9
A	US 5 583 251 A (BUYSCH HANS-JOSEF ET AL) 10 December 1996 (1996-12-10) column 1, line 66 -column 2, line 20	1-9
A	US 5 872 278 A (REIF MARTIN ET AL) 16 February 1999 (1999-02-16) column 2, line 1 - line 22	1-9
A	US 3 660 261 A (WRIGHT EDWARD R ET AL) 2 May 1972 (1972-05-02) cited in the application column 1, line 55 -column 2, line 44	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 2000

Date of mailing of the international search report

04/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05610

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4300774 A	21-07-1994	NONE	
US 5583251 A	10-12-1996	BR 9501474 A CA 2146512 A DE 59503894 D EP 0676391 A ES 2123171 T JP 7278087 A	07-11-1995 08-10-1995 19-11-1998 11-10-1995 01-01-1999 24-10-1995
US 5872278 A	16-02-1999	DE 19711447 A CA 2229835 A CN 1197793 A EP 0866057 A JP 10306068 A	24-09-1998 19-09-1998 04-11-1998 23-09-1998 17-11-1998
US 3660261 A	02-05-1972	NONE	

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 C07C263/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 00 774 A (BASF AG) 21. Juli 1994 (1994-07-21) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 6 - Zeile 20	1-9
A	US 5 583 251 A (BUYSCH HANS-JOSEF ET AL) 10. Dezember 1996 (1996-12-10) Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 2, Zeile 20	1-9
A	US 5 872 278 A (REIF MARTIN ET AL) 16. Februar 1999 (1999-02-16) Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 22	1-9
A	US 3 660 261 A (WRIGHT EDWARD R ET AL) 2. Mai 1972 (1972-05-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 44	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P